

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) № de publication :  
(À utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

2.051.629

(21) № d'enregistrement national :

70.25358

(À utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

### 1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 8 juillet 1970, à 15 h 35 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 9-4-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).... A 61 k 7/00.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France (Paris).

Mandataire : Michel Nony, Conseil en brevets d'invention, 1, rue de Stockholm, Paris (8<sup>e</sup>).

(54) Nouvelle composition pour effectuer la décoloration à chaud de fibres kératiniques humaines.

(72) Invention de : Giuliana Ghilardi, Grégoire Kalopissis, Henri-Philippe de Beaulieu et Jean-Louis Abegg.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : Demande de brevet additionnel déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 9 juillet 1969, n° 59.072 et demande de brevet déposée le 25 février 1970, n° 60.405 au nom de la demanderesse.

BEST AVAILABLE COPY

70 25358

La présente invention est relative à une nouvelle composition qui permet de réaliser à chaud une décoloration des fibres kératiniques humaines.

On sait que l'on utilise déjà, pour la décoloration des cheveux, des compositions oxydantes qui sont constituées par exemple par des crèmes ou des gels, à base de composés oxydants tels que des persols, des peroxydes, ou de l'eau oxygénée, ces compositions étant appliquées sur les fibres à décolorer pendant un temps suffisant, qui est généralement de l'ordre de quelques minutes.

La présente invention est relative à un perfectionnement à ce type de compositions, grâce auquel on obtient une élévation spontanée de la température de la composition, qui accélère l'effet de la décoloration.

De plus, les compositions selon l'invention permettent d'obtenir de surcroît un renforcement des cheveux qui, ainsi qu'on le sait, sont assez fortement dégradés par l'action des oxydants.

En outre, certaines des compositions selon l'invention présentent la particularité de libérer une certaine quantité de soufre à l'état naissant, ce qui leur confère en outre une action antiséborrhéique intéressante.

En d'autres termes, les compositions selon l'invention permettent tout à la fois d'accélérer l'action de décoloration, de restaurer ou de renforcer les cheveux qui ont été dégradés par l'action de l'oxydant, ou par un traitement antérieur et, dans certains cas, de lutter contre l'aspect graisseux de la chevelure.

La présente invention a pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition pour réaliser la décoloration des fibres kératiniques humaines, et en particulier des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, en plus des composés oxydants conventionnels dans ce genre de compositions, au moins un composé N-méthylolé sur l'azote d'un groupement  $\text{35 - C - N - }$ , ou encore un dérivé d'un tel composé, qui est

S

introduit dans la composition juste avant l'emploi.

Selon l'invention, on peut par exemple choisir le composé N-méthylolé ou un de ses dérivés parmi ceux qui répondent à la formule suivante :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> qui peuvent être identiques ou différents  
 5 représentent un atome d'hydrogène, un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone, un radical hydroxyméthyle ou un radical alcoxy méthyle, le groupement alcoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

- R<sub>3</sub> représente un groupe - O - R<sub>5</sub> ou - N <sup>R'</sup> , dans  
 10 lesquels:

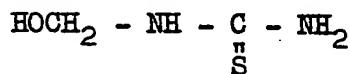
R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone et r et r' qui peuvent être identiques ou différents représentent un radical alcoyle inférieur de 1 à 5 atomes de carbone ou peuvent être reliés.  
 15 entre eux pour former un cycle qui peut contenir d'autres hétéroatomes.

- R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone ou un groupe - CH<sub>2</sub> - R<sub>3</sub> dans lequel R<sub>3</sub> a la même signification que ci-dessus.

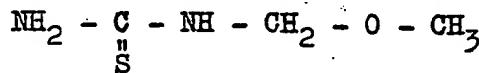
20 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent être reliés l'un à l'autre pour former un cycle et dans ce cas représentent le radical divalent - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - dont les deux atomes de carbone peuvent être substitués par des groupes hydroxyles ou alkyles.

Parmi les composés N-méthylolés et leurs dérivés répondant à la formule ci-dessus, on peut citer en particulier :

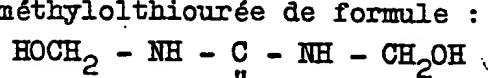
25 - la monométhylolthiourée, de formule :



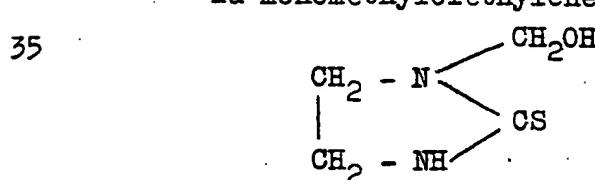
- la méthoxyméthylthiourée de formule:



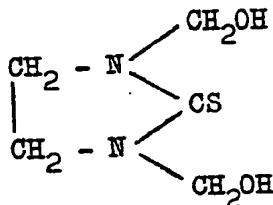
30 - la diméthylolthiourée de formule :



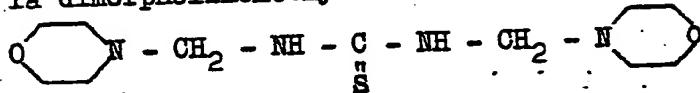
- la monométhyloléthylénethiourée de formule :



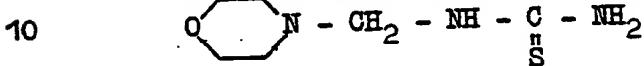
- la diméthyloléthylénethiourée de formule :



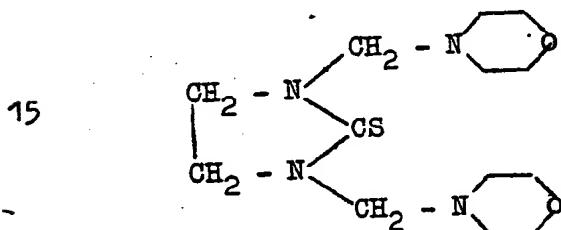
- la dimorpholinométhylthiourée de formule :



- la monomorpholinométhylthiourée de formule :



- la dimorpholinométhyl éthylénethiourée de formule :



Ces composés N-méthylolés peuvent être facilement obtenus  
20 par des procédés connus, par action du formol sur les thioamides  
de formule correspondantes.

Parmi les dérivés de ces composés N-méthylolés utilisables selon l'invention figurent les composés obtenus par éthérification de la fonction méthylol ou encore les composés 25 obtenus par une réaction de Mannich, c'est-à-dire par l'action conjuguée de formol et d'une amine secondaire sur une thioamide.

Les composés oxydants conventionnels utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être par exemple de l'eau oxygénée, seule ou en mélange avec des persels ou des 30 peroxydes tels que le peroxyde d'urée, le percarbonate de sodium ou de potassium, les persulfates de sodium ou de potassium.

La quantité de composés N-méthylolés introduite au moment de l'emploi dans la composition selon l'invention dépend 35 évidemment de la teneur de la composition en composés oxydants mais elle dépend aussi de l'effet recherché. En général, la proportion des composés N-méthylolés est inférieure à la propor-

tion stoechiométrique vis-à-vis des composés oxydants, mais cela n'est pas obligatoire, en particulier dans le cas où l'on applique la composition très rapidement après avoir effectué le mélange.

5 A titre indicatif, la proportion de dérivés N-méthylolés peut par exemple aller de 0,5 à 1,4 par rapport à la proportion stoechiométrique.

Dans un mode de réalisation particulier, les compositions selon l'invention contiennent également des colorants qui 10 permettent un nuancage ou une coloration du cheveu, en même temps qu'on les soumet à une décoloration, comme cela est bien connu sous le terme de teinture décolorante ou d'éclaircissement-nuancage.

Parmi les colorants qui peuvent être utilisés dans les 15 compositions selon l'invention, on peut citer les colorants azoïques dispersés, complexés ou solubles, ou les colorants nitrés tels que par exemple la nitroparaphénylènediamine. ( Pour chaque colorant, il est indiqué entre parenthèses une référence au Color Index, 2ème édition 1956-Volume 4 ou au supplément de 1963).

Les colorants azoïques dispersés peuvent être pris dans le groupe que constituent les colorants vendus sous la dénomination "CIBACETE" ( supplément p. 785-786) par la Société CIBA, sous le nom d' ACETOQUINONE ( vol. 3, p. 4103) par la 25 Société FRANCOLOR, sous le nom de "CELLITON" ( vol.4, p. 4181-4183) par la Société BASF, sous le nom d' "ARTISIL" ( vol.4, p. 4136-4137) par la Société SANDOZ. On peut également utiliser des colorants azoïques réactifs tels que ceux vendus sous le nom de "CIBACRON" ( supplément p. 786) par la Société CIBA, sous 30 le nom de "REACTONE" ( supplément p. 786) par la Société GEIGY et sous le nom de "REMAZOL", ( vol.4, p. 4416) par la Société HOECHST.

Parmi les colorants azoïques à complexe métallique utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer 35 des colorants vendus sous le nom de "CIBALAN" ( supplément p. 786-787) et "NEOLAN" ( supplément p. 967-968) par la Société CIBA, sous le nom de "IRGALAN" ( supplément p. 914) par la Société GEIGY, sous le nom de "VIALON-FAST" ( supplément p. 1108) et de "PALATINE-FAST" ( supplément p. 992) par la 40 Société BASF, sous le nom de "INODERME" (supplément p.912-913)

par la Société FRANCOLOR et sous le nom de "LANAZYN" ( supplément p.930) par la Société SAMDOZ.

L'introduction selon l'invention des composés N-méthylolés ou de leurs dérivés dans les compositions décolorantes permet 5 d'obtenir une élévation de température importante qui active l'action de décoloration, provoque, dans certains cas, une libération de soufre naissant qui a une action antiséborrhéique et assure-par des phénomènes de polyaddition ou de polycondensation- un effet de renforcement des fibres kératiniques, 10 comme cela a déjà été décrit antérieurement par la Société demanderesse.

Le pH des compositions selon l'invention est choisi en fonction du résultat que l'on désire obtenir en ce qui concerne la décoloration. Il est, dans la pratique, celui des compositions décolorantes conventionnelles. 15

On sait à ce sujet que, dans le cas de compositions décolorantes faibles, c'est-à-dire de compositions décolorantes qui sont destinées uniquement à éclaircir légèrement les cheveux, le pH, et en particulier le pH de ces compositions en fin de 20 décoloration, a une valeur acide. Dans ce cas, les dérivés méthylolés qui sont introduits dans la composition conformément à l'invention donnent lieu à des réactions de polycondensation et de polyaddition qui procurent un renforcement de la fibre kératinique.

Au contraire, l'on sait que les compositions décolorantes de force moyenne ou forte, c'est-à-dire les compositions décolorantes qui permettent d'obtenir un abaissement important de la coloration des cheveux, ont un pH initial et final qui est basique. 25

Dans ce cas, les dérivés méthylolés qui sont introduits dans la composition conformément à l'invention restent constamment placés en milieu basique et ne peuvent, de ce fait, donner lieu aux réactions de polycondensation ou de polyaddition. 30

Pour obtenir ces réactions de polyaddition ou de polycondensation des dérivés méthylolés qui sont placés dans des compositions dont le pH est supérieur à 7, il suffit de procéder, en fin de décoloration, à un rinçage à l'aide d'une solution acide, par exemple à l'aide d'une solution d'acide lactique ayant par exemple un pH de 4. On produit alors les 35 réactions de dérivés méthylolés qui permettent d'améliorer 40

la qualité des cheveux et de restaurer les fibres kératiniques selon un phénomène qui a déjà été décrit par la Société demanderesse.

Comme solution acide de rinçage, on peut par exemple 5 utiliser également des solutions d'acide acétique ou d'acide formique.

Les compositions selon l'invention contiennent des proportions de composés oxydants qui correspondent à celles des compositions décolorantes conventionnelles.

10 A titre indicatif, les compositions selon l'invention peuvent contenir de 50 à 75% et de préférence de 50 à 66% d'eau oxygénée à 6%, et de 30 à 80% de persels.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes, par exemple sous forme de lotions ou 15 de préférence sous forme de crèmes ou de gels qui sont d'un emploi plus facile du fait qu'en raison de leur viscosité plus élevée elles ne s'écoulent pas et restent placées à l'endroit où leur action est nécessaire.

La présente invention a également pour objet le produit 20 industriel nouveau que constitue un conditionnement en deux compartiments séparés qui contiennent, d'une part, le dérivé méthylolé, et d'autre part, les composés oxydants qui, selon l'invention, doivent être mélangés au moment de l'emploi.

La présente invention a également pour objet un procédé 25 pour réaliser la décoloration des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux, caractérisé par le fait qu'on introduit, dans une composition contenant des composés oxydants utilisés de manière conventionnelle pour la décoloration des cheveux, au moins un composé N-méthylolé sur l'azote d'un groupement - C - N - ou encore un dérivé d'un tel composé, qu'on imprègne les fibres kératiniques à l'aide de ladite composition, 30 qu'on laisse pauser pendant un temps compris entre 15 et 60 minutes, et qu'on lave les fibres.

35 Dans une variante où l'on réalise une décoloration moyenne ou forte des cheveux, avec éventuellement muançage ou coloration simultanée, on procède ensuite à un rinçage à l'aide d'une substance acide pour provoquer une restauration des fibres par polyaddition ou polycondensation des composés méthylolés.

70 25358

-7-

2051629

Conformément à l'invention, on peut obtenir des élévarions de température importantes qui dépendent de la quantité de composition qui est utilisée et de la teneur en composés méthylolés et en oxydant de ces compositions. La température peut atteindre facilement 30°C à 60°C, ou même plus si on le désire.

Afin de mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va donner maintenant, à titre d'illustration et sans caractère limitatif, plusieurs exemples de mise en œuvre du procédé pour décolorer les cheveux selon la présente invention.

EXEMPLE 1 :

On prépare une composition décolorante faible, en ajoutant au moment de l'emploi 3,8 g de diméthylolthiourée, à 100 g d'eau oxygénée à 10 volumes (3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Le pH de la composition est 5 de 3,5. On applique alors le mélange sur des cheveux présentant un fond châtain clair et on laisse agir la composition pendant environ 15 minutes. Après 5 à 7 minutes, la température atteint 50-52°C. On rince et on procède ensuite à une mise en plis conventionnelle.

10 On constate un net éclaircissement des cheveux de 1 ton à 1 ton 1/2.

Les cheveux sont nerveux et brillants.

EXEMPLE 2 :

On opère dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, 15 mais la diméthylolthiourée est remplacée par 2,7 g de mono-méthylolthiourée. Le pH de la composition est dans ce cas de 3,8.

Après application de la composition sur les cheveux et 20 traitement comme dans l'exemple précédent, on obtient un éclaircissement de 1 ton à 1 ton 1/2. Les cheveux sont également nerveux et brillants et la mise en plis a une très bonne tenue.

EXEMPLE 3 :

On prépare une composition décolorante faible en ajoutant au moment de l'emploi 3,5 g de diméthyloléthylénethiourée à 25 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Le pH de la solution est de 3.

On applique alors le mélange sur des cheveux présentant un fond châtain clair, et la température monte à 50-52°C en 5 à 7 minutes.

30 On laisse agir la composition durant 15 minutes.

On effectue une mise en plis dans les conditions habituelles. On obtient un éclaircissement des cheveux de 1 ton à 1 ton 1/2, la mise en plis a, de plus, une bonne tenue, les cheveux étant nerveux.

EXEMPLE 4 :

En vue d'obtenir une décoloration nuancante et un renforcement de cheveux châtain clair, on prépare une composition selon l'invention, en ajoutant, au moment de l'emploi 2,7 g de monométhylolthiourée et 0,1 g de nitro-p-phénylenediamine à 100 g d'eau oxygénée à 10 volumes (3 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Le pH de la solution est de 3,8.

On applique alors le mélange sur les cheveux et la température monte à 50°C après 5 minutes.

On laisse pauser 15 minutes et on procède ensuite à une mise en plis dans les conditions habituelles.

On constate que la mise en plis a une très bonne tenue, les cheveux présentant un éclaircissement de 1 ton à 1 ton 1/2, avec un reflet doré cuivré très net.

Ils sont de plus, nerveux et brillants.

**10 EXEMPLE 5 :**

En vue d'obtenir une composition donnant un éclaircissement nuançant sur des cheveux châtain clair, on prépare les deux mélanges suivants :

A)	- Copolymère de vinylpyrrolidone/Acétate de vinyle E-735 commercialisé par la Général Anilin .....	2 g
15	- Alcool éthylique absolu .....	40 g
	- Eau oxygénée 30 volumes .....	33 g
	- Eau q.s.p. .....	100 g
B)	- Violet cristallisé F.M.C. (Cristal Violet : C.I. Basic Violet 3) .....	0,02g
20	- Diméthyloléthylénethiouurée .....	100 g

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g du mélange A 6,5 g du mélange B.

Le pH de la composition obtenue est de 3,6.

25 On applique alors la composition obtenue sur les cheveux, la température monte à 50°C après 10 minutes et on laisse agir au total 20 minutes.

On procède ensuite à une mise en plis dans les conditions habituelles.

30 On constate un net éclaircissement allant de 1 ton à 1 ton 1/2, avec un reflet nacré. Les cheveux sont nerveux et leur toucher est soyeux.

**EXEMPLE 6 :**

En vue d'obtenir une décoloration moyenne sur des cheveux châtaignes, on ajoute au moment de l'emploi 1,6 g de diméthyloléthylénethiouurée au mélange suivant :

- Huile ammoniacale .....	33 g
- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 volumes (6% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	67 g

L'huile ammoniacale correspond à la préparation suivante :

- Nonylphénol oxyéthyléné avec 4 moles d'oxyde d'éthylène	
---	--

	(Remcopal 334 - GERLAND) .....	30 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné avec 9 moles d'oxyde	
	d'éthylène (Remcopal 349 - GERLAND) .....	20 g
5	- Butylglycol (NAPHTACHIMIE) .....	15 g
	- Ammoniaque 21° Bé .....	20 cc
	- Eau q.s.p. .....	100 g

Le pH du mélange obtenu est de 10,1.

On applique cette composition sur les cheveux. La température monte à 50°C après 5 minutes et on laisse agir pendant 20 minutes. On lave à l'eau puis on rince les cheveux avec une solution aqueuse d'acide lactique (pH 4).

On constate, après le séchage de la mise en plis, que les cheveux présentent une nuance blond foncé à reflet doré.

Les cheveux sont de plus, doux au toucher et sont nerveux.

#### 15 EXEMPLE 7 :

En vue d'obtenir une décoloration forte de cheveux châtaignes, on ajoute au moment de l'emploi 0,6 g de diméthylolthiourée à une solution ayant la composition suivante :

20	- Persulfate de K .....	10 g
	- Phosphate biammonique .....	5 g
	- Méta silicate de sodium anhydre .....	5 g
	- Eau oxygénée 20 volumes .....	100 ml

Le pH de la composition obtenue est de 10,2.

On l'applique sur les cheveux, la température monte à 33-35°C et on laisse ainsi agir durant une période de 45 à 60 minutes.

On lave puis on rince avec une solution aqueuse d'acide lactique (pH 4) et on sèche.

Les cheveux sont blond clair doré, ils sont nerveux et agréables au toucher.

30 Le même effet peut être obtenu en remplaçant les 0,6 g de diméthylolthiourée par 0,5 g de monométhylolthiourée ou par 0,7 g de diméthyloléthylénethiourée.

#### EXEMPLE 8 :

En vue d'obtenir une décoloration forte nuancante et un renforcement de cheveux châtaignes, on ajoute au moment de l'emploi 0,7 g de diméthyloléthylénethiourée à une solution ayant la composition suivante :

35	- Persulfate de K .....	10 g
	- Phosphate biammonique .....	5 g
40	- Méta silicate de sodium anhydre .....	~ 4,94 g

70 25358

-11-

2051629

- Violet acétoquinone 5 R Z (F.M.C.) / C.I.

Dispersed Violet 37 ..... 0,06 g

- Eau oxygénée 20 volumes ..... 100 ml

Le pH de la composition obtenue est de 10,2.

5 On l'applique sur les cheveux et la température monte rapidement à 33-35°C. On laisse agir pendant 45 à 60 minutes, puis on lave à l'eau et on rince avec une solution aqueuse d'acide lactique (pH 4).

10 Après séchage, on constate que les cheveux présentent une coloration blond clair doré, légèrement nacrée.

15 L'état général des cheveux est excellent, ils sont nerveux et plus brillants.

15 Le même effet peut être obtenu en remplaçant, dans l'exemple précédent, les 0,7 g de diméthyloléthylénethiourée par 0,5 g de monométhylolthiourée ou par 0,6 g de diméthylolthiourée.

#### EXEMPLE 9 :

Dans le but d'obtenir une décoloration forte et un renforcement de cheveux châtaignes, on ajoute 0,2 g de diméthyloléthylène-thiourée à une solution obtenue en dissolvant 14 g de la poudre de composition suivante :

- Percarbonate de sodium .....	50 g
- Phosphate biammonique .....	36 g
- Métsilicate de sodium anhydre .....	14 g

dans 100 ml d'eau oxygénée à 20 volumes.

25 La solution obtenue présente un pH de 9,6.

On l'applique sur les cheveux, la température monte à 33-35°C et on laisse agir pendant 45 à 60 minutes. On lave à l'eau puis on rince les cheveux avec une solution aqueuse d'acide lactique (pH 4) et on sèche sous casque.

30 Les cheveux présentent alors une coloration blond clair doré, ils sont nerveux et soyeux au toucher.

Un tel résultat n'avait pas pu être obtenu sans la présence dans la composition du composé actif méthylolé.

#### EXEMPLE 10 :

35 On prépare une composition décolorante faible en ajoutant au moment de l'emploi 0,8 g de methoxyméthylthiourée à 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes (6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

... Le pH de la composition est de 4,0.

... On applique alors le mélange sur des cheveux blond foncé et on laisse agir la composition pendant 20 minutes. Après 3 à 6

minutes, la température atteint 50-52 °C on rince et on procède ensuite à une mise en plis conventionnelle.

On constate un net éclaircissement des cheveux de 1 à 1 ton 1/2. Les cheveux sont nerveux et brillants.

**5 EXEMPLE 11 :**

On opère dans les mêmes conditions que dans l'exemple 10 mais la methoxyméthylthiourée est remplacée par 1.1 g de dimorpholinométhyl éthylénethiourée. Le pH de la composition est dans ce cas de 5,8.

**10** Après application de la composition sur les cheveux et traitement comme dans l'exemple précédent, on obtient un éclaircissement de 1 ton à 1 ton 1/2. Les cheveux sont également brillants et nerveux et la mise en plis a une très bonne tenue.

**EXEMPLE 12 :**

**15** En vue d'obtenir une décoloration nuancante et un renforcement de cheveux châtain clair, on prépare une composition selon l'invention, en ajoutant au moment de l'emploi, 0,8 g de dimorpholinométhylthiourée à 1% d'eau oxygénée à 20 volumes (6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Le pH de la composition est de 6.

**20** On applique alors le mélange sur des cheveux présentant un fond châtain clair et on laisse agir la composition pendant environ 20 minutes.

Après 2 à 5 minutes, la température atteint 48-50° C. On rince et on procède ensuite à une mise en plis conventionnelle.

**25** On constate un éclaircissement de 1 ton à 1 ton 1/2 avec un reflet doré cuivré.

Les cheveux sont nerveux et brillants et la mise en plis a une très bonne tenue.

**EXEMPLE 13 :**

**30** En vue d'obtenir une composition donnant un éclaircissement nuancant sur des cheveux châtain clair, on prépare les deux mélanges suivants :

A - Copolymère de vinylpyrrolidone/Acétate de vinyle

E-735, K (éthanol 1 %) 30-50, commercialisé par la

**35** General Anilin ..... 2 g

- Alcool éthylique absolu ..... 30 g

- Eau oxygénée 30 volumes ..... 40 g

- Eau q.s.p. ..... 100 g

B - Violet cristallisé F.M.C. (cristal Violet C.I.

**40** Basic Violet 3) ..... 0,02 g

70 25358

-13-

2051629

- Dimorpholinométhylthiourée ..... 100 g

Au moment de l'emploi, on ajoute à 100 g du mélange A,

4,5 g du mélange B.

On applique alors la composition obtenue sur les cheveux,  
 5 la température monte à 50°C après 3 à 4 minutes et on laisse agir au total 15 à 20 minutes. On procède ensuite à une mise en plis dans les conditions habituelles et on sèche.

On constate un net éclaircissement de 1 ton à 1 ton 1/2 avec un reflet nacré.

10 Les cheveux sont brillants et nerveux.

EXEMPLE 14 :

En vue d'obtenir une décoloration moyenne sur des cheveux châtain foncé on ajoute au moment de l'emploi 3,3 g de dimorpholinométhyl éthylène thiourée au mélange suivant :

15 - Huile ammoniacale ..... 33g  
 - Eau oxygénée 30 volumes ..... 67g

L'huile ammoniacale correspond dans ce cas à la préparation suivante :

20	- Nonylphénol oxyéthyléné avec 4 moles d'oxyde d'éthylène (Remcopal 334-GERLAND) .....	15g
	- Nonylphénol oxyéthyléné avec 9 moles d'oxyde d'éthylène (Remcopal 349 - GERLAND) .....	15g
	- Ammoniaque à 20 % .....	25 cc
	- Eau q.s.p. .....	100g

25 Le pH du mélange obtenu est de 9,85.

On applique cette composition sur les cheveux.

La température monte à 50°C après 10 minutes et on laisse agir 25 minutes. On lave à l'eau puis on rince les cheveux avec une solution aqueuse d'acide lactique (pH 4).

30 On constate, après le séchage de la mise en plis, que les cheveux présentent une nuance blond foncé à reflet doré.

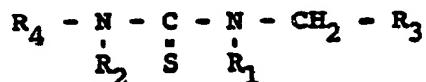
Les cheveux sont de plus, doux au toucher et sont brillants et nerveux.

BAD ORIGINAL

REVENDEICATIONS

1. Composition pour réaliser la décoloration des fibres kératiniques humaines, caractérisée par le fait qu'elle contient, en plus du composé oxydant conventionnel pour ce genre de composition, au moins un composé N-méthylolé sur l'azote d'un groupement - C - N - , ou un dérivé d'un tel composé, qui est introduit dans la composition juste avant l'emploi.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé N-méthylolé ou son dérivé correspond à la formule suivante :



dans laquelle :

15 -  $R_1$  et  $R_2$  qui peuvent être identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone, un radical hydroxyméthyle ou un radical alcoxyméthyle, le groupement alcoxy ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

-  $R_3$  représente un groupe  $-O-R_5$  ou  $-N_r^r$ , dans lesquels 20  $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone et  $r$  et  $r'$  qui peuvent être identiques ou différents représentent un radical alcoyle inférieur de 1 à 5 atomes de carbone ou peuvent être reliés entre eux pour former un cycle qui peut contenir d'autres hétéroatomes.

25 -  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone ou un groupe  $-CH_2-R_3$  dans lequel  $R_3$  a la même signification que ci-dessus.

-  $R_1$  et  $R_2$  peuvent être reliés l'un à l'autre pour former un cycle et dans ce cas représentent le radical divalent  $-CH_2-CH_2-$  30 dont les deux atomes de carbone peuvent être substitués par des groupes hydroxyles ou alkyles.

3. Composition selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le composé N-méthylolé ou son dérivé est choisi dans le groupe que constituent la monométhylolthiourée, la méthoxyméthylthiourée, la diméthylolthiourée, la monométhyloléthylénethiourée, la diméthyloléthylénethiourée, la dimorpholinométhylthiourée, la monomorpholinométhylthiourée, la dimorpholinométhyléthylénethiourée.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le composé oxydant est constitué par de l'eau oxygénée, seule ou en mélange avec des persels ou des peroxydes tels que le peroxyde d'urée, le percarbonate de sodium ou de potassium, ou les persulfates de sodium ou de potassium.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la teneur en composés N-méthylolés ou leurs dérivés est choisie entre 0,5 et 1,4 par rapport à la proportion stoechiométrique vis-à-vis du composé oxydant.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient également un colorant permettant un nuancage ou une coloration des cheveux en même temps qu'on les soumet à la décoloration.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les colorants sont choisis dans le groupe constitué par les colorants azoïques dispersés, les colorants azoïques complexés, les colorants azoïques solubles et les colorants nitrés tels que la nitroparaphénylènediamine.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 50 à 75% et de préférence de 50 à 66% d'eau oxygénée à 6%.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre de 30 à 80% et de préférence de 40 à 60% de persels.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une lotion contenant éventuellement un épaississant conventionnel en cosmétique, d'une crème ou d'un gel.

11. Conditionnement permettant la préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il est constitué par deux récipients distincts dont l'un contient le composé N-méthylolé ou son dérivé et dont l'autre contient le composé oxydant qui doit être mélangé au composé N-méthylolé ou à son dérivé au moment de l'emploi.

12. Procédé de décoloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'on leur applique une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

BAD ORIGINAL

70 25358

-16-

2051629

13. Procédé de décoloration des fibres kératiniques selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'on utilise une composition ayant un pH alcalin, et que l'on effectue un rinçage à l'aide d'une composition acide afin de provoquer la polycondensation ou la polyaddition des composés N-méthylolés ou de leurs dérivés.

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)

antioxidant, metal chelating agent, perfume, wetting agent, etc.

- USE/ADVANTAGE - The compsn. is tolerated by the skin; has relatively low ammonia odour, and premature darkening when the 2 components are mixed does not occur. (Dwg.9/0)

**3/4 WPIL - (C) Derwent**

TI - Carbon thread, fibre or mat with metal coating - obtd. by electroless plating where coated threads are used with polymers to form composite prods. with very high strength

DC - A60 F01 L02 M13 P42 P73

PA - (FARB ) BAYER AG

PN - DE3106506 A 19821007 DW1982-41 9p \*

- JP57149551 A 19820916 DW1982-43

- EP-65618 A 19821201 DW1982-49 Ger

DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

- CA1176510 A 19841023 DW1984-47

- US4481249 A 19841106 DW1984-47

AP: 1983US-0507873 19830624

DS - DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

LA - German; Ger

PR - 1981DE-3106506 19810221

AB - DE3106506 A

Carbon threads, fibres or mats are provided with a metal coating by electroless plating. The coating pref. consists of Ni, Co, Cu, Au, Ag, or alloys of these metals with each other or with iron; and the coating is pref. 0.05-10 microns thick. The carbon threads, fibres or mats pref. have a structure similar to that of graphite, and a modulus of elasticity above 300,000 MPa; the carbon pref. forms more than 80% of the coated prod., which is used esp. to reinforce polymer matrices.

- The mfr. of composite prods. or materials, consisting of polymers and the coated carbon threads, etc., where the metal coating provides a substantial increase in the strength of the composite prods.

**4/4 WPIL - (C) Derwent**

TI - Novel compsn for bleaching human hair

DC - A22 A96 D21 E13 E16

PA - (OREA ) L'OREAL SA

PN - BE-753037 A 0 DW1971-02 \*

- DE2034202 A 0 DW1971-07

- FR2051629 A 0 DW1971-27

- CH-525672 A 0 DW1972-42

- GB1294500 A 0 DW1972-43

- US3726638 A 0 DW1973-17

- CA-961411 A 19750121 DW1975-06

- DE2034202 B 19781019 DW1978-43

PR - 1970LU-0060405 19700225; 1960LU-0059072 19600709; 1969LU-0059072

19690709

AB - BE-753037 A

Compsn. for bleaching human hair contains a conventional oxidant

THIS PAGE BLANK (USPTO)

and an N-methylol cpd. a on the N-atom, or a deriv. of such a cpd. which is added just before the soln. is used. Pref. N-methylol cpd. has formula (where R1 and R2 independently are H, 1-5C alkyl, hydroxymethyl, alkoxy methyl where alkoxy has 1-5C; R3 is a gp. -O-R5 or where R5 is H or 1-5C R6 and R7 independently are 1-5C alkyl or are joined to form a cycle opt. contg. other heteroatoms; R4 is H, 1-5C alkyl of -CH<sub>2</sub>-R3; R1 and R2 may be joined to represent -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- where the two C atoms may be subst. by OH or alkyl gps.)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**